

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-342436

(43)Date of publication of application : 27.11.1992

(51)Int.Cl.

C03C 3/06

C03B 20/00

C03C 4/00

C03C 23/00

(21)Application number : 03-141142 (71)Applicant : FUJIKURA LTD

(22)Date of filing : 16.05.1991 (72)Inventor : SANADA KAZUO
CHIGIRA SADA0
KANEDA KEIJI

**(54) PRODUCTION OF SILICA GLASS WITH HIGH HYDROXYL GROUP
CONCENTRATION AND SILICA GLASS WITH HIGH HYDROXYL GROUP
CONCENTRATION OBTAINED THEREBY**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a silica glass having an ultrahigh hydroxyl group content of $\geq 0.2\text{wt.}\%$ and excellent characteristics of ultraviolet ray and radiation resistances.

CONSTITUTION: Silica glass is held in a hydrogen atmosphere and exposed to radiation. In the process, heating is preferably carried out to increase the rate of reaction. Silica glass having 0.2-10wt.% hydroxyl group concentration is obtained according to the aforementioned method.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-342436

(43) 公開日 平成4年(1992)11月27日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 0 3 C 3/06 | | 6971-4G | | |
| C 0 3 B 20/00 | | 6971-4G | | |
| C 0 3 C 4/00 | | 6971-4G | | |
| 23/00 | D | 7003-4G | | |

審査請求 未請求 請求項の数2(全 3 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平3-141142 | (71) 出願人 | 000005186 藤倉電線株式会社 東京都江東区木場1丁目5番1号 |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)5月16日 | (72) 発明者 | 真田 和夫 千葉県佐倉市六崎1440番地 藤倉電線株式会社佐倉工場内 |
| | | (72) 発明者 | 千古良 定雄 千葉県佐倉市六崎1440番地 藤倉電線株式会社佐倉工場内 |
| | | (72) 発明者 | 金田 恵司 千葉県佐倉市六崎1440番地 藤倉電線株式会社佐倉工場内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 志賀 正武 (外2名) |

(54) 【発明の名称】 高水酸基濃度シリカガラスの製法およびこれによつて得られた高水酸基濃度シリカガラス

(57) 【要約】

【目的】 0.2重量%以上の極めて高い水酸基を含有し、優れた耐紫外線特性、耐放射線特性を有するシリカガラスを得る。

【構成】 シリカガラスを水素雰囲気中に保持し、これに放射線を照射する。この際、加熱すると反応速度が高くなって好ましい。この方法により0.2~10重量%の水酸基濃度を有するシリカガラスが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリカガラスを水素雰囲気中に置いた状態で放射線照射を行うことを特徴とする高水酸基濃度シリカガラスの製法。

【請求項2】 請求項1記載の製法で作られ、水酸基濃度が0.2～10重量%の高水酸基濃度シリカガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、耐紫外線特性および耐放射線特性に優れた高水酸基濃度のシリカガラスを製造する方法およびこれによって得られた高水酸基濃度シリカガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】 シリカガラス（石英ガラス）の耐紫外線特性および耐放射線特性を高める方策として、シリカガラス中に水酸基（OH基）を多量に導入する方法が知られている。このような水酸基を高濃度に導入したシリカガラスを得るには、出発原料として塩化（SiCl₄）を用い、酸水素火炎中に酸化反応、加水分解反応などの反応を行い、直接ガラス化する方法が一般的である。

【0003】 しかしながら、この方法では、得られるシリカガラス中の水酸基濃度は高々1000ppm（0.1重量%）程度であり、この程度の水酸基濃度では、シリカガラスの耐紫外線特性や耐放射線特性を十分に高めることができない不満がある。シリカガラスの耐紫外線特性、耐放射線特性は、それに含まれる水酸基濃度に比例し、十分な耐紫外線特性を得るには、少なくとも10000ppm（1重量%）程度の水酸基濃度が望まれるところである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 よって、この発明における課題は、極めて高濃度の水酸基を含有するシリカガラスを製造する方法およびこれによって得られたシリカガラスを得ることにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 かかる課題は、シリカガラスを水素雰囲気中に保持し、この状態で放射線照射する方法で解決される。また、この際、シリカガラスをその軟化点以下の温度に加熱することで反応が促進される。

【0006】

【作用】 放射線照射により、シリカガラス中にダングリングボンド発生し、これにシリカガラスに拡散、侵入した水素が反応して水酸基が導入される。

【0007】 以下、この発明を詳しく説明する。この発明の製法における出発材料としてのシリカガラスとしては、純粋石英ガラスの他、これに種々のドーパントを含有したもの、多成分ガラスなどが用いられ、熔融シリカガラスやCVD法で得られたシリカガラスなどその製法においても特に限定されず、さらにその形状も任意であ

る。このようなシリカガラスを耐熱耐圧容器内に収容し、その内部に水素ガスを封入して内部を水素雰囲気とする。水素ガスとしては、純粋水素ガスの他に、水素とアルゴン、窒素等の不活性ガスとの混合ガスを用いてよく、また酸素が混入していてもよい。容器内部の水素分圧としては、1～10Kg/cm²程度とすることが好ましい。

【0008】 このようなシリカガラスが収められた耐熱耐圧容器に放射線を照射する。放射線源としては、コバルト-60などのγ線源が好ましいが、ストロンチウム-90などのβ線源を用いることもできる。線量率は10⁴～10⁷R/hrの範囲とすることが好ましく、高線量率での照射線の方が効率的に水酸基が導入される。照射線量は水酸基濃度に比例し、所望の水酸基濃度により決められるが、10000ppm程度の水酸基濃度を得るには、10⁴～10⁶R程度とされる。この放射線照射はまた、容器内に放射線源を収容して行うこともできる。

【0009】 この放射線照射の際、シリカガラスを加熱することが反応が促進されて好ましい。加熱温度は300℃以上で、シリカガラスの軟化温度以下とされる。この加熱により水素の拡散速度およびその水酸基の反応速度が向上する。加熱には、耐熱耐圧容器全体を外部から加熱する方法や容器内部に加熱源を収容してシリカガラスを主に加熱する方法などの適宜方法を採用することができる。

【0010】 このような水素雰囲気中での放射線照射により、シリカガラス中にダングリングボンドを発生し、これに拡散し、侵入した水素が結合して水酸基が生成する。水素のシリカガラス中での拡散はシリカガラスの温度に比例するため、シリカガラスを加熱することが全体の反応速度を高めるうえで重要となる。この方法では、1重量%以上の水酸基をシリカガラスに導入することができ、最高10重量%程度までの水酸基濃度のシリカガラスを得ることができる。

【0011】 このようにして得られた高水酸基濃度シリカガラスは、耐紫外線特性、耐放射線特性が優れ、例えば原子炉等の放射線曝露環境下で使用される光ファイバやホトレジスト硬化用紫外線の導波路などに好適に使用される。また、この発明では出発材料の形状が任意であり、ファイバ状、ロッド状、プレート状などの好みの形状の高水酸基濃度のシリカガラスが製造できる。

【0012】 以下、実施例を示して作用、効果を明確にする。

（実施例1）純粋熔融石英ガラス製ロッド（径20mm）を出発材料として用いた。このロッドを以下に示す条件下で処理し、水酸基を導入した。

| | |
|------|----------------------|
| 放射線源 | コバルト-60 γ線源 |
| 線量率 | 10 ⁴ R/hr |
| 水素圧力 | 3 Kg/cm ² |

3

温度 300℃
照射時間 100時間
線量 10⁸R

その結果、40000ppm(4重量%)の水酸基濃度のシリカガラスが得られた。

【0013】(実施例2)実施例1において、処理条件の照射時間を1時間とした以外は同様にして処理したところ、5000ppm(0.5重量%)の水酸基濃度のシリカガラスが得られた。

【0014】(実施例3)実施例1において、処理条件の温度を600℃とした以外は同様にして処理したとこ

4

ろ、80000ppm(8重量パーセント)の水酸基濃度のシリカガラスが得られた。

【0015】

【発明の効果】以上説明したように、この発明の高水酸基濃度シリカガラスの製法は、シリカガラスを酸素雰囲気中に置いた状態で放射線照射を行うものであるので、0.2重量%以上の極めて高い水酸基濃度のシリカガラスを得ることができる。また、この発明の高水酸基濃度のシリカガラスはその水酸基濃度が0.2~10重量%のものであるので、極めて優れた耐紫外線特性、耐放射線特性を有するものとなる。

(Translation)

JSAP Catalog Number : AP 901110-02

28a-ZL-11 Thermal Annealing of Defects Induced by ArF Excimer Laser Irradiation in a-SiO₂

When a-SiO₂ is irradiated with excimer laser lights, defects are induced. It is important to know the thermal annealing properties in order to clarify the defect inducing mechanism. Then, samples shown in Table 1 were irradiated (28mJ/cm² pulse, 15Hz, 1hour, room temperature) with lights from an ArF excimer laser (6.4 eV) and the thermal annealing properties of the induced paramagnetic defects were determined. FIG. 1 shows the thermal annealing properties at E' center. The temperatures, at which the samples were annealed below the detective sensitivity, were 200 to 400°C with respect to P3F, DF8 and AH3, and 700 to 800°C with respect to SA2 and AH1. The defects are considered to be produced from the precursor [1], and impurities such as Cl or OH may have effect on the production process. Then, by taking the diffusion of the impurities into consideration, the temperature properties of thermal annealing can be explained. This research was carried out with Scientific Research Expenses General (B)[01460143] and a subsidy from TEPCO Research Foundation.

Table 1. Sample List

| Name of Sample | Classification | Production Method | Impurities [ppm] | |
|----------------|------------------|--------------------------|------------------|------|
| | | | Cl | OH |
| P3F | Excessive Oxygen | Ar+O ₂ plasma | 370 | 0.46 |
| SA2 | Oxygen Deficit | Ar plasma | 3200 | 0.75 |
| AH1 | high-OH | Ar plasma+OH | 1600 | 20 |
| AH3 | high-OH | Ar plasma+OH | 340 | 500 |
| DF8 | high-OH | Direct | free | 1000 |

Literature cited: [1] Nishikawa et al.: The 50th Academic Lecture of
Japan Society of Applied Physics 20p-K-15

1990年(平成2年)春 季

甲第2号証

第37回応用物理学関係連合講演会

講演予稿集

第2分冊

| 会 場 | 収 客 人 員 | 3月28日(水) | | 3月29日(木) | | 3月30日(金) | | 3月31日(土) | |
|-------------|----------------------------|----------|------------------------------|---|--------------------------|--------------------------|---|------------------------------|------------------------------|
| | | 午 前 | 午 後 | 午 前 | 午 後 | 午 前 | 午 後 | 午 前 | 午 後 |
| 3 号 館 | SB 3F 334 ポスター-Short | 60 | 11.7半導体光デバイス・光物性 (半A) 547 | | 11.6電子デバイス (半A) 582 | | 11.1基礎物性・評価 (半A) 612 | | |
| | SC 3F 335 ポスター-Short | 60 | | | 14.3デバイス (非品質) 692 | | 11.2半導体表面 (半A) 619 | | |
| | ZA 3F 338 | 358 | 11.4プロセス技術 B(半A) 553 | 11.4プロセス技術 B(半A) 557 | 11.4プロセス技術 B(半A) 589 | 11.4プロセス技術 B(半A) 593 | 11.8プロセスデバイスシミュレーション 626 その他(半A) 630 | 11.3プロセス技術 A(半A) 653 | 11.3プロセス技術 A(半A) 656 |
| | ZB 3F 339 | 656 | 11.6電子デバイス (半A) 563 | 11.6電子デバイス (半A) 566 | | | 6.2ダイヤモンド 薄膜 385 | 11.2半導体表面 (半A) 662 | 11.2半導体表面 (半A) 665 |
| 1 号 館 | ZC 2F 123 | 230 | 11.1基礎物性・評価 (半A) 572 | 11.1基礎物性・評価 (半A) 576 | 11.1基礎物性・評価 (半A) 598 | 11.1基礎物性・評価 (半A) 601 | 11.6電子デバイス (半A) 636 | 11.6電子デバイス (半A) 639 | 11.6電子デバイス (半A) 671 |
| | ZD 2F 124 | 467 | | | | | 14.2作製技術・プロセス技術 (非品質) 710 | 14.2作製技術・プロセス技術 (非品質) 713 | 14.2作製技術・プロセス技術 (非品質) 729 |
| | ZE 3F 133 | 191 | 7.5電子線リソグラフィ技術 447 | 7.5電子線リソグラフィ技術 450 | 7.9プラズマイオン・光プロセス 494 | 7.9プラズマイオン・光プロセス 498 | 7.1 X線、電子線 基礎技術 512 | 7.1 X線、電子線 基礎技術 515 | 7.1 X線、電子線 基礎技術 531 |
| | ZF 3F 134 | 230 | 7.9プラズマイオン・光プロセス 456 | 7.9プラズマイオン・光プロセス 460 | 7.9プラズマイオン・光プロセス 503 | 11.5プロセス技術 C(半A) 606 | 11.5プロセス技術 C(半A) 644 | 11.5プロセス技術 C(半A) 647 | 11.5プロセス技術 C(半A) 674 |
| | ZG 3F 135 | 63 | 7.8評価、測定、 分析 465 | 7.8評価、測定、 分析 468 | 7.8評価、測定、 分析 505 | 7.7イオンビーム 一般 507 | 7.7イオンビーム 一般 521 | 7.7イオンビーム 一般 525 | 7.6炭素イオンビーム技術 534 |
| | ZH 4F 143 | 234 | 6.1薄膜 349 | 6.1薄膜 352 | 6.1薄膜 367 | 6.1薄膜 370 | 6.1薄膜 388 | 6.1薄膜 392 | 6.1薄膜 410 |
| | ZK 4F 144 | 234 | 6.2ダイヤモンド 薄膜 358 | 6.2ダイヤモンド 薄膜 362 | 6.2ダイヤモンド 薄膜 376 | 6.2ダイヤモンド 薄膜 379 | 6.3表面物理 397 | 6.3表面物理 401 | 6.3表面物理 420 |
| | ZL 4F 149 | 416 | 14.1基礎物性・評価 (非品質) 683 | 14.1基礎物性・評価 (非品質) 686 | 14.1基礎物性・評価 (非品質) 700 | 14.1基礎物性・評価 (非品質) 704 | 14.1基礎物性・評価 (非品質) 720 | 14.1基礎物性・評価 (非品質) 725 | 14.4カルコゲナ ド・ガラス 425 |
| 体 育 館 | PA 1F ポスター | | | | | | | | 6.4トンネル顕微鏡 432 |
| | PB 1F ポスター | | | | | | | | 6.5真空 442 |
| | PD 1F ポスター | | 7.3光リソグラフィ 技術 473 | 7.3光リソグラフィ技術 482 7.3光リソグラフィ技術 7.4 X線リソグラフィ技術 | | | | | 7.2電子顕微鏡 542 |

分野名の右下の数字は予稿掲載ページ。

シンポジウムは第0分冊に掲載。

講演開始時刻は原則として午前9:00より、午後は13:00よりとする。

期 日 : 平成2年3月28日(水)~31日(土)

会 場 : 東洋大学朝霞校舎

| | | | | |
|------|----------|---------------------------|--|-----|
| 31 p | ZF 12/II | 低温低圧シリコンエピタキシー 3 | 富士通 *三重野文健, 筑根敦弘, 宮田宏志, 山田伸一, 山内経則, 古村雄二 | 682 |
| 31 p | ZF 13/II | 低温低圧シリコンエピタキシー 4 | 富士通 *筑根敦弘, 宮田宏志, 三重野文健, 古村雄二 | 682 |
| 31 p | ZF 14/II | 基板垂直載置型バンケーキ炉によるエピタキシャル成長 | NKK 中研 *広羽弘行, 兼頭 武, 神尾 寛, 大村雅紀, 荒木健治 | 682 |

2S ZL 14 非晶質 9:00~17:30

(14.1 基礎物性・評価)

| | | | | |
|-----------------|----------|---|--|-----|
| 28 a | ZL 1/II | CO ₂ 添加 a-SiO ₂ :H 膜のドーピング特性 | リコー中研, 東北リコー *岡本弘之, 佐々木淳一 | 683 |
| 28 a | ZL 2/II | 石英ガラス薄膜における欠陥生成の AES による観察 | 電総研 *野中秀彦, 一村信吾, 荒井和雄 | 683 |
| 28 a | ZL 3/II | 合成シリカガラスにおける E' センターの生成および Si-H の影響 | 日本酸素, 電総研*, 図情大*, 名工大*, 東洋大* *今井宏明, 荒井和雄*, 磯谷順一*, 細野秀雄*, 阿部良弘*, 今川 宏* | 683 |
| 28 a | ZL 4/II | 合成シリカガラスにおける γ 線誘起 E' センター——室温および 77K における照射効果—— | 日本酸素, 電総研*, 図情大*, 名工大*, 東洋大* *今井宏明, 荒井和雄*, 磯谷順一*, 細野秀雄*, 阿部良弘*, 今川 宏* | 684 |
| 28 a | ZL 5/II | 純粋石英ガラスの低温放射線照射による欠陥の性質 | 早大, 相模工大* 喜多川学, 宗国修治, 下垣内康, 東門領一, 長沢可也*, 大木義路, 浜 義昌 | 684 |
| 休 憩 10:15~10:30 | | | | |
| 28 a | ZL 6/II | 熱及び応力が純粋石英ガラスの欠陥生成に及ぼす影響 | 早大, 相模工大* 宗国修治, 喜多川学, 下垣内康, 東門領一, 長沢可也*, 大木義路, 浜 義昌 | 684 |
| 28 a | ZL 7/II | γ 線照射純粋石英ガラスにおけるエキシマレーザ光励起発光帯 | 相模工大, 早大* 桜井勇良, 長沢可也, 太田 学, 小林俊貴, 中島俊郎, 茂呂 誠, 山時 誠, 東門領一*, 西川宏之*, 大木義路*, 浜 義昌* | 685 |
| 28 a | ZL 8/II | エキシマレーザによる溶融石英ガラスの発光特性 | 山口日本石英, 東海大工* 葛生 伸, 小松由和*, 村原正隆* | 685 |
| 28 a | ZL 9/II | エキシマレーザによる合成石英ガラスの発光特性に及ぼす雰囲気熱処理の効果 | 東海大工, 山口日本石英* 小松由和, 葛生 伸*, 村原正隆 | 685 |
| 28 a | ZL 10/II | a-SiO ₂ の ArF エキシマレーザ光誘起欠陥: 低温(77K)照射 | 早大, 相模工大* 西川宏之, 中村龍太, 東門領一, 桜井勇良*, 長沢可也*, 大木義路, 浜 義昌 | 686 |
| 28 a | ZL 11/II | a-SiO ₂ の ArF エキシマレーザ誘起欠陥の熱アニール特性 | 早大, 相模工大* 中村龍太, 西川宏之, 東門領一, 桜井勇良*, 長沢可也*, 大木 義路, 浜 義昌 | 686 |

昼 食 12:00~13:00

| | | | | |
|------|---------|--|--|-----|
| 28 p | ZL 1/II | シリコン系アモルファス合金薄膜の光電特性に対する荷電欠陥の影響 | 金沢大工 *吉田正裕, 橋本 博, 森本章治, 久米田茂, 清水立生 | 686 |
| 28 p | ZL 2/II | a-Si _{1-x} Ge _x :H:F における熱平衡現象 | 金沢大工 *徐 希翔, 佐々木啓行, 殿 輝, 森本章治, 久米田茂, 清水立生 | 687 |
| 28 p | ZL 3/II | 定光電流法(CPM)による a-SiGe:H の欠陥評価 | 日立生技研, 日立中研* 渡辺猛志, 東 和文, 中谷光雄, 嶋田寿一* | 687 |
| 28 p | ZL 4/II | CPM (Controlled Plasma Magnetron) 法による SiC の形成 | 三洋機材研 *西国昌人, 二宮国基, 岡本真吾, 高濱 英, 津田信哉, 中野昭一, 大西三千年, 岸 靖雄 | 687 |
| 28 p | ZL 5/II | C ₂ H ₂ を炭素源とする a-SiC:H 薄膜の X 線回折特性 | 大阪府大工 *脇田和樹, 中山喜真, 河村孝夫 | 688 |
| 28 p | ZL 6/II | ESCA による a-Si _{1-x} C _x :H 薄膜の評価 | 岡山大理, 岡山理大* 宮武直正, 平井正明, 日下征彦, 岩見基弘, 赤尾文雄* | 688 |
| 28 p | ZL 7/II | マイクロ波励起による原子状水素を用いて作成した SiN 膜内の結合水素 | 長岡技科大 *安井寛治, 那須雅明, 小牧一樹, 金田重男 | 688 |
| 28 p | ZL 8/II | a-Si _{1-x} N _x , a-Si _{1-x} N _x :H の交流伝導 | 岐阜大工 *若松 進, 嶋川晃一 | 689 |

休 憩 15:00~15:15

| | | | | |
|------|----------|-----------------------------------|---|-----|
| 28 p | ZL 9/II | アモルファス・カーボン薄膜の熱起電力 | 岐阜大工 *亀山智寿, 嶋川晃一 | 689 |
| 28 p | ZL 10/II | ECR プラズマ CVD 法によるホウ素薄膜の作製とその光学的評価 | 阪大産研 阿江 敏, 白井光雲, 権田俊一 | 689 |
| 28 p | ZL 11/II | イオンビームスパッタ法で形成した a-GaAs 膜の特性(II) | 早大理工 *朴 文平, 荒井兼秀, 高石芳宏, 伊藤糾次 | 690 |
| 28 p | ZL 12/II | a-GaP:H における発光機構 | 熊本大工 *本明謙二, 久保田弘, 大貫正賢, 三村晃満 | 690 |
| 28 p | ZL 13/II | 微結晶グラファイトのラマン散乱 | 金材研 *中村一隆, 藤塚正和, 北島正弘 | 690 |
| 28 p | ZL 14/II | プラズマ耐性 ZnO 膜の高品位化 | 旭硝子ニューガラス開発研 *松井雄志, 佐藤一夫, 後藤芳夫, 西村啓道 | 691 |
| 28 p | ZL 15/II | イオン性 p-n ジャンクションの生成と消滅 | 名工大 土井 彰 | 691 |
| 28 p | ZL 16/II | 非晶質 GdFe 薄膜のトルク波形分析 | 日大理工, 東芝* 清水泰行, 清水正寛*, 川西健次, 伊藤彰義, 井上文雄 | 691 |
| 28 p | ZL 17/II | 非晶質 GdFe 薄膜のトルク波形分析 | 日大理工, 東芝* 清水泰行, 清水正寛*, 川西健次, 伊藤彰義, 井上文雄 | 692 |

28a-ZL-10

a-SiO₂のArFエキシマレーザ光誘起欠陥：低温(77K)照射Defects Induced by ArF Excimer Laser Irradiation at 77K in a-SiO₂

早稲田大学 相模工業大学 西川宏之 中村龍太 東門領一 桜井勇良 長沢可也 大木義路 浜森昌

Waseda Univ. Sagami Inst. Tech. H.Nishikawa R.Nakamura R.Tohmon Y.Sakurai K.Nagasawa Y.Ohki Y.Hama

前回、アモルファスSiO₂にArFエキシマレーザを室温で照射することにより生成する欠陥を調べ、試料の製造時に導入される非常磁性欠陥(ex. $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$, $\equiv\text{Si}-\text{H}$ 等)が欠陥種(ex. $\equiv\text{Si}\cdot$, $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$)およびその生成量を決める要因の一つであることを報告した。今回は、さらにこれらの欠陥の生成メカニズムを調べるために、77KにおいてArFエキシマレーザを照射し(6.4 eV, 約22-33 mJ/pulse, 15Hz, 30 min.) ESR(X band, 77K)により調べたので報告する。典型的な試料(低OH試料(OH基: <1ppm): 酸素過多P3F, 酸素欠乏SA2(いずれもプラズマ法)および、高OH試料: OH3(プラズマ法, OH基: 500ppm), DF8(ダイレクト法, OH基: 1000ppm))を用いた。図1(a), (b)にレーザ照射後のESRスペクトルを示す。E' centerは酸素欠乏タイプの試料(SA2, OH3)に顕著に観測され(約 10^{17}cm^{-3})、P3FおよびDF8では検出感度(10^{17}cm^{-3})以下であった。また、OH3およびDF8では $10^{17}-10^{18}\text{cm}^{-3}$ 程度の酸素原子が観測され、欠陥生成に影響を及ぼしていると考えられる。いずれの試料にも幅約16 mTのブロードなシグナルが観測されるが、レーザ照射後、室温に昇温することで消滅する不安定なラジカルである。本研究は文部省科学研究一般研究(B)(01460143)および東電記念科学技術研究所助成を受けて行われた。

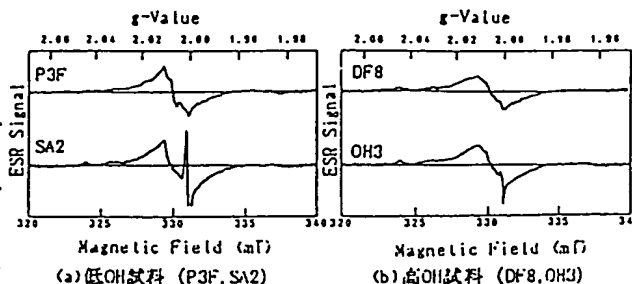


図1. ArFエキシマレーザ照射後のESRスペクトル

参考文献(1)西川他、第50回応用物理学学会学術講演会29p-K-15

28a-ZL-11

a-SiO₂のArFエキシマレーザ誘起欠陥の熱アニール特性Thermal Annealing of Defects Induced by ArF Laser Irradiation in a-SiO₂

早稲田大学 相模工業大学 中村龍太 西川宏之 東門領一 桜井勇良 長沢可也 大木義路 浜森昌

Waseda Univ. Sagami Inst. Tech. R.Nakamura H.Nishikawa R.Tohmon Y.Sakurai K.Nagasawa Y.Ohki Y.Hama

a-SiO₂にエキシマレーザを照射すると欠陥が生成する。欠陥の生成メカニズムを明らかにする上で、熱アニール特性を知ることは重要なことである。そこで今回、ArFエキシマレーザ(6.4eV)を表1に示すサンプルに照射し(28mJ/cm² pulse, 15Hz, 1時間、室温)、生成した常磁性欠陥の熱アニール特性を調べた。図1にE' centerの熱アニール特性を示す。検出感度以下にアニールされる温度は、P3F, DF8, AH3においては200~400℃であったが、SA2, AH1では700~800℃であった。欠陥は、プリカーサから生成すると考えられるが[1]、この生成プロセスに対して、ClやOH等の不純物が影響を及ぼしていると考え、不純物の拡散を考えると、熱アニールの温度特性の差が説明できると思われる。本研究は科学研究一般(B)(01460143)、及び東電記念科学技術研究所助成を受けて行われた。

参考文献 [1]西川他、第50回応用物理学学会学術講演会 29p-K-15

| 表1. サンプルリスト | | | | |
|-------------|---------|--------------------------|----------|------|
| サンプル名 | 分類 | 製造法 | 不純物(ppm) | |
| P3F | 酸素過多 | Ar+O ₂ plasma | 370 | 0.46 |
| SA2 | 酸素欠乏 | Ar plasma | 3200 | 0.75 |
| AH1 | high-OH | Ar plasma+OH | 1600 | 20 |
| AH3 | high-OH | Ar plasma+OH | 340 | 500 |
| DF8 | high-OH | Direct | free | 1000 |

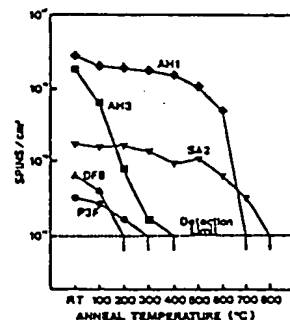


図1. E' centerの熱アニール特性

28p-ZL-1

シリコン系アモルファス合金薄膜の光電特性に対する荷電欠陥の影響

Effect of charged defects on photoelectric properties in Si-based amorphous alloy films

金沢大工

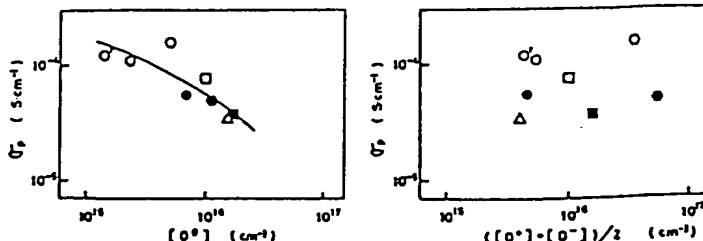
*吉田正裕、橋本博、森本章治、久米田稔、清水立生

Faculty of Tech., Kanazawa Univ. *M.Yoshita, H.Hashimoto, A.Morimoto, M.Kumeda, T.Shimizu

今までに、ESR、光誘起ESR(LESER)、及び一定光電流法(CPM)により、a-Si:Hには欠陥として中性欠陥だけでなく荷電欠陥も存在していることを報告してきた。そこで、今回は、a-Si:H、a-SiC:H、a-SiO₂H、a-SiN:H に対して光伝導度測定、光電流減衰測定を行い、光電特性に及ぼす荷電欠陥の影響について調べた。試料は、グロー放電分解法により作製し、ESR、LESER測定により、中性欠陥密度[D⁰]と荷電欠陥密度[D⁺]+[D⁻]を求めた。

光伝導度測定は、光源としてXeランプ(+IR cut filter) 60mW/cm²を用いて行った。光電流減衰測定は、He-Neレーザを用い、定常状態からの光電流の減衰を測定した。

右図に、[D⁺]+([D⁺]+[D⁻])/2に対する光伝導度σ₀の変化を示す。図中で、同一記号は同一試料を示す。σ₀は、中性欠陥に対しては、相関が見られるが、荷電欠陥に対しては相関が見られない。一方、光電流減衰測定から得られた減衰時間(定常値の1/eになる時間で定義)は、σ₀とは逆に、中性欠陥に対しては相関が見られず、荷電欠陥に対しては荷電欠陥密度が増加すると長くなるという相関が見られる。

図 σ₀の中性、及び荷電欠陥密度依存性